

⑤ Int. Cl.  
C 09 j 3/00  
C 09 f 29/46  
C 09 f 3/62

⑥日本分類  
24 J 6  
25(1) C 142  
26(3) B 162  
26(3) B 273.221

⑨ 日本国特許庁

⑪特許出願公告

昭48-9460

# 特許公報

⑫公告 昭和48年(1973)3月24日

発明の数 1

(全5頁)

1

## ⑭嫌気性接着剤

⑮特 願 昭44-13940

⑯出 願 昭44(1969)2月26日

⑰発明者 夏目雅之

5

東京都世田谷区深沢2の3の21

同 島田信一

東京都品川区荏原5の10の10

⑰出願人 東邦化成工業株式会社

10

東京都豊島区高田2の1の12

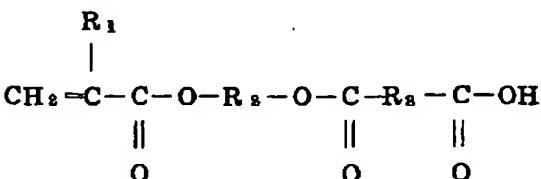
⑯代理人 弁理士 秋元不二三 外1名

## 図面の簡単な説明

図面は本発明による嫌気性接着剤の接着力を試験するために用いた鉄製環の中心孔内に本接着剤を塗布した試験片を嵌合して接着した後その試験片の打抜荷重を測定する試験体を示す斜視図である。

## 発明の詳細な説明

本発明はアクリル基を有する化合物である $\beta$ -ヒドロキシアルキルアクリレートまたは $\beta$ -ヒドロキシアルキルメタアクリレートとフタル酸無水物またはヘキサハイドロフタル酸無水物とのエステル化反応生成物のうちモノ(アルキルアクリル)フタレート、モノ(アルキルメタアクリル)フタレート、モノ(アルキルアクリル)ヘキサハイドロフタレート、モノ(アルキルメタアクリル)ヘキサハイドロフタレートなどのモノエステルを主体とした下記一般式

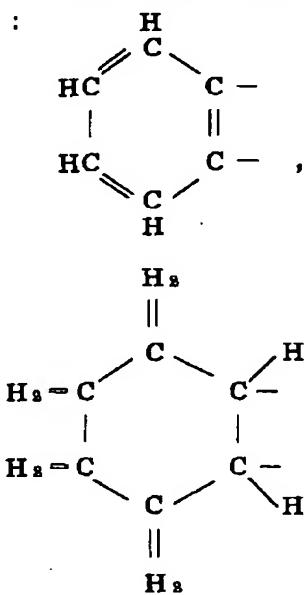


(ただし  $R_1 : H, -CH_3, -C_2H_5$ )

2

$R_1 : -CH_2-CH_2-, -CH_2-CH-$ ,  
|  
CH\_3

$R_2 : -CH_2-CH_2-CH_2-$



のいずれかである】

で表わされる化合物を主体とし、従来から知られている嫌気性接着剤よりも安定度が高く、接着力が強く、而も製造方法が比較的容易である嫌気的性質を有する接着剤に関するものである。

本発明による嫌気的性質を有する接着剤は空気または酸素と接触している限り安定な低粘度の化合物であるが、空気または酸素との接触を遮断すると極めて短時間に重合を起し、而もその重合物30は強韌な高分子物となるものである。

本発明による嫌気性接着剤は一般にアクリル基を有する化合物である2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート等の $\beta$ -ヒドロキシアルキルアクリレートまたは $\beta$

一ヒドロキシアルキルメタアクリレートとフタル酸無水物、またはヘキサハイドロフタル酸無水物とを塩基性触媒の存在下で無溶剤においてモノエステル化反応によって得られる反応生成物を主体とし、この反応生成物90～100重量部に対し有機過酸化物を0.01～1.0重量部、金属キレート化合物を1.0～10.0重量部の範囲内で加えた組成物から成る嫌気的性質を有する接着剤である。

本発明の嫌気的性質を有する接着剤の主体をなす上記の反応生成物であるモノエステル〔モノ(アルキルアクリル)フタレート単量体〕を得るために行うモノエステル化反応の際、同時にジェステル化も多少進行するが、本発明の接着剤にはジェステルが少量含有されていても左程の影響はなく、すなわちモノエステルを主体としそれに少量のジェステルが含まれていても効果上は別段の差支はない。

本発明接着剤の主体をなすモノエステルの製法を記載するに先立ち、ジェステルの製造について説明すれば、メタアクリル酸とエチレングリコール無水フタル酸とによって酸性触媒の存在下でエステル化反応によってジェステルを得る方法については *Doklady · Akad · Nauk · S · S · R · 123, 282-4 (1958)* および *Vyskomolekulyarnye Soedineniya 2, 441-16 (1960)* に報告されている。また、一ヒドロキシアルキルメタアクリレートと無水フタル酸とを酸性触媒の存在下で溶剤中において反応させ、それによつてジェステルを得ることも知られている。

本発明にかかる接着剤の主体をなすモノエステルすなわちモノ(アルキルアクリル)フタレート、モノ(アルキルメタアクリル)フタレート、モノ(アルキルアクリル)ヘキサハイドロフタレート、モノ(アルキルメタアクリル)ヘキサハイドロフタレートの製法は例えば2-ヒドロキシエチルメタアクリレート40g、無水フタル酸30g、塩基性触媒0.5gを無溶剤下で乾燥酸素ガスを吹込みながら反応釜中において3～5時間、80℃に加熱することによつて得ることができる。

本発明による接着剤の主体をなす反応生成物を得るためのモノエステル化反応において用いる塩基性触媒としてはフェノールを結合しているアミ

ンが最も適当であることを見出した。すなわちフェノールを結合しているアミンを用いるとエステル化反応中2-ヒドロキシエチルメタアクリレートの重合を抑制する働きがあるため、エステル化反応中におけるゲル化を防止することができると推定される。フェノールを結合しているアミンとしては2-メチルベンジルジメチルアミン、2-4・6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどが最も良好であることを認めた。

10 本発明にかかる嫌気的性質を有する接着剤はモノ(アルキルアクリル)フタレート、モノ(アルキルメタアクリル)フタレート、モノ(アルキルアクリル)ヘキサハイドロフタレート、モノ(アルキルメタアクリル)ヘキサハイドロフタレートなどを主体としたものに重合触媒を添加することにより得ることができる。ジェステルの場合には重合触媒を添加すると短時間に重合反応を起し、高分子化して無溶剤一液性の接着剤として使用することはできない。

20 しかしながらジェステルにおいてもグリコールなどのジオールを加えることにより安定化することができるけれども、ジオールを加えると長期間に亘つて安定液状を保つが接着力は低下する。

モノエステルの場合、重合触媒として有機過酸化物を0.1～1.0重量部添加すると、長期間に亘つて安定液状を保ち強い接着力を有している。さらにこの組成物に金属キレート化合物を0.1～1.0重量部の範囲内で添加することにより一層接着速度および接着力を高めることができる。

30 接着速度および接着力についてその一例を籍りて説明すれば、10φ×20mmの試験体の嵌合部において有機過酸化物の0.5重量部を添加したものは5分間後の引抜き荷重が30kg/cmであったものがさらに金属キレート化合物の5重量部を添加したものは同方法で80kg/cmの接着力を示した。

上記の接着力を試験するに用いた試験体は図面に示すように10φ×20mmの試験片嵌合部を有するものであつて、すなわち直径30mm、高さ2.0mmの錆鉄製環筒1の中心部に孔径1.0mmの嵌合孔2を透穿して設け、この中心孔2内に同じく錆鉄製の杆状試験片3の周囲に本発明による接着剤を均齊に塗布したものを密に嵌合した試験体を常温で24時間の養生後アムスラー式万能引張試験機を用い引抜荷重によつて接着力を測定した。

5

(下記実施例に記載してある接着力はこの試験条件によつて得たものである)。

本発明にかかる嫌気性接着剤の組成に用いる重合触媒としては過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジターシヤリブチルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、ジアミルパーオキサイド、キューメンハイドロパーオキサイド、シクロヘキセンハイドロパーオキサイドなど一連の有機過酸化物が適當である。

本発明にかかる嫌気性接着剤の組成に用いる金属キレート化合物は接着促進剤としての効果があるために使用するものであつて、その有効な金属キレート化合物としてはジブチルチタネート、イソブロビルチタネート、ブチルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等の金属チタンエス

テル、或はアルミニウムジイソブロピレートなどの有機アルミニウム化合物が適當である。

上記の金属キレート化合物の種類による接着力および安定性を試験した結果をつぎの第1表に示す。

6 使用した接着剤の組成

モノ(エチルメタアクリレート)	9.0	重量部
フタレート		
ビス(エチルメタアクリレート)	1.0	重量部
フタレート		
ラウリルパーオキサイド	0.5	重量部
ブチルチタネート	1.0	重量部

つぎにモノエステル[モノ(エチルメタアクリル)フタレート]とジエステル[ビス(エチルメタアクリル)フタレート]との比較と組成物の種類による接着力および安定性を試験した結果を下記の第2表に示す。

第 1 表

	接着力 (kg/cm)	安定性
ジブチルチタネート	200	30日以上
イソブロビルチタネート	180	30日以上
トリエタノールアミンチタネート	185	30日以上
アルミニウムジイソブロピレート	190	30日以上

25

30

7

8

第 2 表

モノ(エチルメタアクリル)フタレート(MEMAP)	20	40	60	80	90	100	90	90
ビス(エチルメタアクリル)フタレート(DEMAP)	80	60	40	20	10	0	10	10
2-ヒドロキシエチルメタアクリレート(2-HEMA)	—	—	—	—	—	—	20	20
ジブチルチタネット	—	—	—	—	—	—	—	1.0
ラウリルバーオキサイド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化時間(分)	120	150	80	40	20	20	20	10
接着力(kg/cm)	100	80	100	140	150～200	180～200	180～200	200～230
安定性(日)	2	2	7	20	30	30以上	30以上	30以上

上記の第2表において(第1表においても同じ)

硬化時間: 20℃における初期接着までの時間(分)

接着力: 10φ×20mmの嵌合部の接着強度(kg/cm)

安定性: 50℃中における安定度(日数)

本発明による嫌気的性質を有する接着剤はモノエステル90～100重量部に対し、ジエステル0～50重量部、2-ヒドロキシアルキルアクリレート、2-ヒドロキシアルキルメタアクリレートを0～70重量部、有機過酸化物0.01～1.00重量部、金属キレート化合物1.0～1.00重量部の範囲内で加えて成るものであつて、安定度が高く接着力が強いものである。この原因は前記したようにモノエステルの末端に-COOH基があるために特に金属との接着力を強くしているものと考えられる。

つぎに実施例を記載する。

## 実施例 1

前記した方法によつて調製したモノ(エチルメタアクリル)フタレート100重量部に、ラウリルバーオキサイド1.0重量部、ブチルチタネット1.0重量部を加えて成る組成物は50℃においてポリエチレン容器に約々封入したものの安定性は30日間でも液状であつた。

またこの組成物を用いて公差2/100の嵌合部を接着した場合の接着力は20℃、24時間の養生後180kg/cmであつた。

## 実施例 2

モノ(エチルメタアクリル)フタレート90重量部、ビス(エチルメタアクリル)フタレート10重量部、ラウリルバーオキサイド0.5重量部、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート20部、ブチルチタネット1.0重量部の組成物は安定性30日以上、接着力180kg/cmであつた。

## 実施例 3

モノ(エチルメタアクリル)ヘキサハイドロフタレート100重量部、ラウリルバーオキサイド1.0重量部、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート20重量部、ブチルチタネット1.0重量部の組成物の50℃中の安定性は30日以上であり、接着力は180kg/cmであつた。

## 実施例 4

モノ(エチルメタアクリル)ヘキサハイドロフ

9

タレート100重量部、ラウリルバーオキサイド1.0重量部、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート20重量部、ブチルチタノート1.0重量部の組成物の50℃中の安定性は30日以上であり接着剤力は20.0kg/cm<sup>2</sup>であった。

### 实施例 5

モノ(プロピルメタアクリル)フタレート  
100重量部、ラウリルバーオキサイド1.0重量  
部、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート20  
重量部、ブチルチタネット1.0重量部の組成物の10  
50℃中の安定性は20日であり、接着力は  
130kg/cm<sup>2</sup>であった。

### ⑤7 特許請求の範囲

1 アクリル基を有する化合物である $\alpha$ -ヒドロキシアルキルアクリレートまたは $\alpha$ -ヒドロキシアルキルメタアクリレートとフタル酸無水物またはヘキサハイドロフタル酸無水物との反応生成物のうちのモノエステルで、つぎの一般式

$$\begin{array}{c}
 \text{R}_1 \\
 | \\
 \text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{R}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R}_3-\text{C}-\text{OH} \\
 || \qquad \qquad \qquad || \qquad || \\
 \text{O} \qquad \text{O} \qquad \text{O}
 \end{array}$$

（ただし

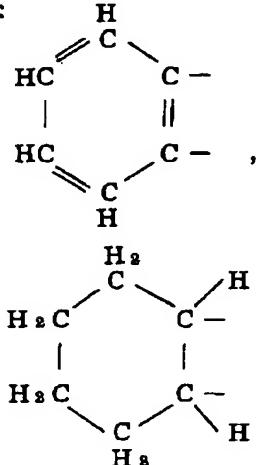
$R_1 : H, -CH_3, -C_2H_5$

$R_3$  :  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ ,

CH<sub>8</sub>

$$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$$

R<sub>8</sub>



20 のいずれかである)

で示される化合物を主体とし、その 90~100 重量部に対し有機過酸化物を 0.01~1.00 重量部、金属キレート化合物を 1.0~1.00 重量部の範囲内で加えた組成物から成る嫌気性接着剤。

